

5

DESARROLLO DE UN NANO FLUIDO PARA PROCESOS DE ESTIMULACIÓN DE POZOS, A PARTIR DE UN FLUIDO DE ACARREO BASE ACEITE Y NANOPARTÍCULAS DE ARENAS SILÍCEAS

10 CAMPO DE LA INVENCIÓN

El objeto de la presente invención está enfocado en el desarrollo de dos nanofluidos los cuales están constituidos por un fluido de acarreo y unas nanopartículas de sílice. En el primer nanofluido las nanopartículas de sílice son modificadas superficialmente con ácido para alteración de la humectabilidad, y en el segundo nanofluido las nanopartículas de sílice son funcionalizadas con
 15 hierro para la inhibición en la agregación y/o deposición de asfaltenos en yacimientos de hidrocarburos. Los fluidos de acarreo son diseñados para dispersar y transportar las nanopartículas hasta el medio poroso del yacimiento.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 *Precipitación de asfaltenos*

La precipitación de asfaltenos es uno de los problemas más complejos a superar en la producción, procesamiento y transporte de petróleo. La deposición de asfaltenos puede ocurrir en cualquier etapa del sistema de producción (yacimiento, tubería de producción, instalaciones en superficie) (Buenrostro, 2002). Entre las causas de precipitación están: la disminución de la presión (aceite de
 25 baja saturación), la disminución de la temperatura, la presencia de componentes ligeros al aceite como CO₂, N₂, alcanos, algunos compuestos polares como la acetona (provocando un desequilibrio en la concentración de resina y de asfálteno) (Chávez-Alcaráz, 1991, Leontaritis, 1989). El problema que aquí se describe tratará acerca de la deposición de orgánicos en específico de asfaltenos en el medio poroso o en la Formación.

30 Los asfaltenos son definidos como la fracción de petróleo, bitumen o residuo de refinería que es insoluble en parafinas de bajo peso molecular, como n-pentano o n-heptano y soluble en hidrocarburos aromáticos livianos como tolueno, piridina o benceno. Este tipo de hidrocarburos son de alto peso molecular y contienen compuestos como sulfuros, nitrógeno y oxígeno. Los asfaltenos están formados por grupos polares y no polares con tendencia a formar agregados coloidales y a
 35 adsorberse sobre la superficie de la roca, lo cual afecta propiedades como permeabilidad, porosidad, humectabilidad, además de alterar la estabilidad en las emulsiones agua-petróleo [J.J. Adams et al., 2014].

5

Los problemas con asfaltenos son complejos debido entre otras cosas a su naturaleza polar, su fuerza disolvente, la estructura molecular no uniforme, la formación de agregados, las formas irregulares de sus moléculas, etc. Se han hecho varias investigaciones acerca de este comportamiento y se han obtenido algunos resultados que no necesariamente son generalizables, ya que cada aceite tiene sus propias características.

10

El daño a la formación se define como cualquier tipo de proceso que resulta en la reducción de la capacidad de flujo de aceite, agua o gas de la formación. El daño a la formación ha sido reconocido desde hace mucho tiempo como una causa importante de reducción de la producción en muchos yacimientos de aceite y gas (Brant et al., 1991). Dentro de la categoría de daño químico se encuentra lo referente a los problemas ocasionados por asfaltenos. La presencia de asfaltenos en un aceite en producción, no necesariamente significa problemas de precipitación y deposición. Existen pozos en producción con un alto contenido de asfaltenos sin problema alguno y por otro lado existen pozos cuyo aceite con bajo contenido de asfaltenos pero con problemas severos.

15

Cuando la producción de un pozo se reduce debido a la deposición de asfaltenos, lo más común es hacer un tratamiento de limpieza usando un disolvente aromático. Para que esto sea efectivo el disolvente debe poder solubilizar los asfaltenos y retenerlos en solución a través del sistema de producción, si los asfaltenos no son mantenidos dispersos o en solución, podría ocurrir una re-precipitación en cualquier parte del sistema en donde se tengan factores desestabilizantes. Una vez que la deposición ocurre, puede ser muy costoso en términos de tiempo de duración del trabajo, de producción diferida, y remplazos de bomba además de los costos de los químicos. Por lo que es importante optimizar el programa de tratamiento químico para disminuir la frecuencia de trabajos de limpieza en los pozos con esos problemas. (Thomas y Becker, 1995).

20

25

En yacimientos de crudos livianos es más propenso el daño de formación por precipitación y deposición de asfaltenos, debido a que este tipo de crudos presenta un bajo contenido de resinas, lo cual favorece la desestabilización y posterior precipitación de los componentes asfálticos. En crudos pesados y extra-pesados donde el contenido de asfaltenos es mucho mayor, los componentes asfálticos se encuentran estables debido al alto contenido de resinas, las cuales pueden actuar como dispersantes naturales. Sin embargo, los asfaltenos pueden precipitarse/depositarse sobre la roca si se presentan cambios abruptos de presión, temperatura o composición del fluido durante determinados procesos de recobro (S. Betancur et al., 2016).

30

35

Alteración de la humectabilidad

El término mojabilidad describe la preferencia de un sólido por estar en contacto con un fluido en lugar de otro. El termino preferencia describe adecuadamente el equilibrio de las fuerzas superficiales

- 5 e interfaciales. Habitualmente, los constituyentes primarios de los yacimientos como cuarzo, carbonato y dolomía son mojables por agua antes de la migración del petróleo.

La comprensión de la mojabilidad de la formación es crucial para optimizar los procesos de estimulación de pozos (el hecho de que sea mojable por aceite o por agua incide en el desempeño
10 del yacimiento). Suponer que una formación es mojable por agua, cuando en realidad no lo es, puede ocasionar daños irreversibles en el yacimiento.

Algunos tratamientos de estimulación, incluidos los nano fluidos, están diseñados para alterar la preferencia de la mojabilidad de la formación o bien a reducir la tensión interfacial existente entre los fluidos, reduciendo de ese modo las fuerzas de mojabilidad.

- 15 La alteración de la humectabilidad en procesos de producción de la industria Oil & Gas denota el proceso de poner la roca del reservorio a su humectabilidad original, la cual es ser más humectable al agua. La mayoría de los reservorios son humectables al agua antes de la migración de aceite de las rocas madres (Bobek et al., 1958). La humectabilidad de las rocas cambia cuando las fuerzas de atracción entre las interfaces de roca/salmuera y salmuera/roca superan las fuerzas de repulsión.
20 Después de eso, la capa de agua se deprime y el aceite toca la superficie de la roca (Buckley et al., 1989). Como resultado de esto, mientras más se altere la humectabilidad de la roca (mayor humectabilidad al agua), se produce mayor cantidad de aceite.

La humectabilidad de la superficie de un sólido se relaciona directamente a las interacciones sólido-fluido y fluido-fluido (Bera et al., 2012; 2015). La interacción entre dos fases inmiscibles implica la
25 energía interfacial. La atracción entre los sustratos causa una energía interfacial más baja, y fuerzas de repulsión resultan en energías superficiales más altas. Las fuerzas interfaciales en un sistema de tres-fases se relacionan en la ecuación de la Ley de Young.

La humectabilidad de la superficie y la extensión del líquido son los factores más influyentes en el mecanismo de recuperación de aceite. Se sabe que los agentes activos de superficie pueden alterar
30 la humectabilidad de la roca y de esta forma cambiar la condición de humectabilidad para favorecer la producción de aceite. En general, la humectabilidad afecta la presión de capilaridad y las curvas de permeabilidad relativa, los cuales gobiernan la eficiencia de recuperación de aceite. Recientemente, varios estudios muestran que las nanopartículas tienen grandes impactos sobre el mecanismo de alteración de humectabilidad y estas nanopartículas son muy efectivas en la
35 recuperación de aceite. Las nanopartículas son usadas en términos de nano fluidos para cambiar la alteración de la humectabilidad. Por ejemplo, Wasan and Nikolov (2003) estudiaron la extensión de un líquido inmiscible sobre una superficie sólida en presencia de nanopartículas y probaron que la nanopartículas forman estructuras en capas bi-dimensionales (2D) en los confines de la región de

- 5 contacto trifásica (sólido-aceite-agua) de la película de contacto formada entre un suelo aceitoso y un sustrato sólido.

Cambios en la mojabilidad: Las fuerzas de mojabilidad conducen a una condición de equilibrio entre al menos tres sustancias: un sólido y dos fluidos. Los constituyentes y las condiciones para las tres sustancias inciden en la preferencia de la mojabilidad. Por lo tanto, debemos considerar los
10 componentes del petróleo, la química de la salmuera, y la superficie mineral, así como también la temperatura, la presión y la historia de saturación del sistema.

El fenómeno de estructuración de una nanopartícula juega un rol importante en la presión de separación estructural (una fuerza normal a la interfase). A medida que se incrementa la presión de
15 la interfase aceite/nano fluido la interfase se mueve hacia adelante y los nano fluidos se extienden sobre la superficie sólida, separando el suelo aceitoso. De esta manera, se puede concluir que la presencia de nanopartículas formando estructuras ordenadas en la región de contacto de las tres fases incrementa la extensión del nano fluido, resultando en la formación de una línea de contacto interna. Se ha estudiado la aplicación de nano fluidos para recuperar aceite atrapado usando
20 nanopartículas de sílice y polisiliconas hidrofílicas para alterar la humectabilidad (Zhang et al., 2009). Además, se han conducido experimentos de alteración de humectabilidad de rocas areniscas humectables al aceite por nanopartículas lipofóbicas e hidrofílicas de sílice para hacerlas humectables al agua. La adsorción de nanopartículas en la superficie de las rocas cambió la humectabilidad, lo cual se confirmó por la adhesión de nanopartículas a las paredes de los poros
25 medidas por microscopía de transmisión electrónica, TEM (Ju and Fan, 2009). Finalmente, se han desarrollado también estudios de alteración humectabilidad de areniscas por nanopartículas para mejor entendimiento del mecanismo, mediante mediaciones de ángulos de contacto a alta presión y temperatura, usando nanopartículas de óxido de zirconio, óxido de silicio en presencia de sales, surfactantes y álcalis (Li and Torseater, 2015; Cao et al., 2015). No obstante, desde la última década,
30 estudios sobre la alteración de la humectabilidad han permitido determinar que las nanopartículas son adsorbidas en la superficie de las rocas de los reservorios y forman una capa humectable al agua donde las fuerzas viscosas superan las fuerzas capilares (Seid Mohammadi et al., 2014).

Síntesis de la nanopartícula

Las arenas de cuarzo contienen en la naturaleza muchos óxidos tales como: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ,
35 TiO_2 , CaO , MgO y K_2O (Munasir et al., 2013; Taxiarchou et al., 1998; Sdiri et al., 2014). La sílice (SiO_2) existe naturalmente en tres fases principales, cuarzo, tridimita y cristobalita, y cinco fases menores, ceatita, coesita, melanoflogita, fibrosa y faujasita (Dapiaggi et al., 2015; Marians and Hobbs, 1990). En general, la sílice (SiO_2) juega un rol importante para para varias industrias, ya sea como materia prima o mejorada. Este material es ampliamente usado en varias aplicaciones, tales

5 como en mezcla de concreto (Said et al., 2012; Heikal et al., 2013), industria de neumáticos y gomas (Chen et al., 2008), emulsiones de pinturas (Mizutani et al., 2006), lociones mejoradas e ingredientes de aumento de eficacia en cosméticos (Fruijtier-Pölloth, 2012), y en empaques (Wang et al., 2007; Luo et al., 2015), entre otras aplicaciones. No obstante, con los desarrollos tecnológicos del último tiempo, especialmente por el uso de micro o incluso nano, se han potenciado y mejorado sus
 10 propiedades físicas y químicas, así como la calidad del material. La modificación de las propiedades de la nano sílice ha permitido también el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas, tales como la obtención de textiles super-hidrofóbicos e hilos ultra-violetas (Zhu et al., 2011; Teli and Annaldewar, 2017), y capas finas semitransparentes super-hidrofóbicas (Chen et al., 2011; Qiao et al., 2016). Además, la nano sílice puede también ser aplicada como base de baterías de Ion Litio
 15 (Favors et al., 2014; He et al., 2005; Park et al., 2007; Fu et al., 2012).

La sílice amorfa se puede sintetizar a partir de materias primas naturales (minerales), tales como arena de cuarzo (Munasir et al., 2013), arenas silíceas (Sdiri et al., 2014) y arenas de Douriet (Trabelsi et al., 2009). Para su síntesis se puede usar un método como proceso de fusión-alcalina,
 20 reaccionado un compuesto alcalino con la arena en un horno, usando: KOH a temperatura de 350 °C (Mori, 2003), NaOH a 500 °C (Munasir et al., 2013), y Na₂CO₃ a 1100 °C (Trabelsi et al., 2009). Esto puede ser llevado a cabo por métodos húmedos o hidrotérmicos o procesos químicos (Zulficar et al., 2016) tales como un proceso sol-gel (Guo et al., 2017), coprecipitación (Munasir et al., 2015), entre otros. No obstante, dependiendo de las características de las rocas (areniscas, carbonatos,
 25 etc.), es necesario siempre seleccionar las mejores nanas partículas para este proceso.

Para la síntesis de nanopartículas de SiO₂ se requiere un tratamiento especial cuando se busca obtener un tamaño nanométrico a partir de arena. La microsíllice puede obtenerse a partir de un proceso “top-down” a través de aplastamiento y molienda con métodos especiales de molienda, los
 30 cuales son modificados para poder destruir el material de manera mucho más efectiva (Suryanarayana, 2001). Sin embargo, los métodos de molienda generalmente no generan productos homogéneos y contienen aún partículas aglomeradas como resultado del fenómeno de molienda. Este fenómeno puedes evitarse cuando se usan métodos de “bottom- up” tales como los métodos químicos.

Algunos de los métodos más usados para sintetizar las nanopartículas de sílice por técnicas químicas
 35 son micro emulsiones reversas y métodos termoquímicos, los cuales son ampliamente usados en la síntesis sol-gel de nanopartículas de sílice. En la micro emulsión reversa, las moléculas de surfactantes disueltas en solventes orgánicos forman micelas esféricas. En presencia de agua, los grupos de cabezas polares se organizan ellos mismos para formar micro cavidades que contienen agua, las cuales a menudo se denominan micelas reversas (Tan et al., 2011). En la síntesis de
 40 nanopartículas de sílice, las nanopartículas pueden crecer al interior de micro cavidades por control

5 cuidadoso de la adición de alcóxidos de silicio y catalizadores que se añaden al medio de reacción y contenidos en micelas reversas. Las mayores desventajas del enfoque de síntesis mediante el uso de estas micro emulsiones reversas son su alto costo y dificultades en remoción de surfactantes en los productos finales. Sin embargo, el método se ha aplicado exitosamente para el revestimiento de nanopartículas con grupos funcionales diferentes para varias aplicaciones industriales (Liu and Han,
10 2010; Bagwe et al., 2006).

Las nanopartículas de sílice pueden ser también producidas a través de descomposición química por alta temperatura de precursores metal-orgánicos. Este proceso se refiere también como un proceso de condensación por vaporización química (CVC) (Silva, 2004). En un proceso típico de CVC se producen nanopartículas de sílice por reacción con SiCl_4 con hidrógeno y oxígeno (Vansant et al.,
15 1995). La dificultad en controlar el tamaño de partícula, morfología y composición de las fases es la principal desventaja de este tipo de síntesis (Klabunde, 2001). No obstante, es uno de los métodos más usados por producir de forma comercial las nanopartículas en forma de polvo.

Por otro lado, el proceso Sol-Gel es ampliamente aplicado para producir sílice, vidrio y materiales
20 cerámicos debido a su capacidad para formar productos homogéneos y puros bajo condiciones ambientales. El proceso involucra la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos (Si(OR)_4) tales como TEOS ($\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$) en presencia de una base (por ej. NH_3) como catalizador (Klabunde et al., 1996; Hench and West, 1990; Stöber et al., 1968).

La hidrólisis de las moléculas de TEOS forma grupos silanoles. La condensación/polimerización entre
25 grupos silanoles o entre grupos silanoles y grupos etoxi crea enlaces de siloxano (Si-O-Si) que forman la estructura entera de las nanopartículas de sílice. La formación de las nanopartículas puede dividirse en dos etapas: nucleación y crecimiento. Se han propuesto dos modelos, adición de monómeros (Matsoukas and Gulari, 1988; 1989) y agregación controlada (Bogush et al., 1988; Bogush and Zukoski, 1991) para describir este mecanismo. El modelo de adición de monómero
30 describe que después de una descarga inicial de nucleación, el crecimiento de las partículas ocurre a través de la adición de monómeros hidrolizados, la partícula superficial (primaria). En cambio, el modelo de agregación plantea que la nucleación ocurre continuamente durante toda la reacción y el núcleo resultante (partículas primarias) se agregarán juntas para formar dímeros, trímeros y partículas más grandes (partículas secundarias). Ambos modelos lleva a la formación de redes tipo
35 gel o nanopartículas esféricas dependiendo de las condiciones de reacción.

A su vez, se han llevado a cabo muchos intentos por diversos investigadores (Bogush and Zukoski, 1991; Bailey and Mecartney, 1992; Lee et al., 1998; Green et al., 2003) para determinar el tamaño de las nanopartículas primarias. A través de SAXS, se reportaron que el tamaño de las nanopartículas primarias fue del orden de 10.3 nm (en metanol) o 20.7 nm (en etanol) (Green et al.,

- 5 2003). Se han producido también nanopartículas de sílice estables y homogéneas con tamaño de partículas medios de 7.1 nm (en etanol) (Rahman et al., 2007). En consecuencia, se han producido partículas con rangos entre 5 y 2000 nm a partir de soluciones agua-alcohol de alcóxidos de sílice en presencia de amonio (condición básica), usando la metodología desarrollado por Stöber, la cual tiene la ventaja de formar nanopartículas esféricas de sílice comparado con los sistemas ácidos que
- 10 tiene a formar estructuras de geles .

Como se ha señalado previamente, se han preparado nanopartículas de SiO₂ a partir de materias primas comerciales por medio de varios enfoques, por ejemplo, por precipitación, agregación, emulsión y sol-gel. Sin embargo, no se ha enfatizado en la síntesis de nanopartículas de SiO₂ a partir de materiales inorgánicos o arenas de sílice.

- 15 En la tecnología de síntesis de nanopartículas coloidales de sílice, el término coloidal se refiere a dispersiones estables de partículas discretas de sílice amorfa (SiO₂). Se considera a menudo que es un sólido hidrofílico debido a que las partículas son estabilizadas por solvatación o hidratación. De esta definición se excluyen los ácidos polisalicílicos en el cual las moléculas de polímero o partículas son tan pequeñas que son inestables. En una solución acuosa, la sílice a temperatura
- 20 ambiente y pH neutro existe como Si(OH)₄ y su solubilidad es alrededor de 0.001

% en peso, mientras que a pH 2 se incrementa 10 veces y mientras a que pH 10 a cerca de 10 veces (Iler, 1978; Brinker and Scherer, 1990; Wilhelm and Kind, 2015).

- Cuando la concentración del monómero en solución excede el valor correspondiente al equilibrio de solubilidad, y no existe fase sólida en la cual la sílice soluble pueda precipitar, se polimeriza el
- 25 monómero por policondensación. Como resultado de esto, se forma un sol germinal debido a la policondensación de ácido silícico de bajo peso molecular. La agregación de las partículas no ocurre si la concentración de electrolitos es baja (normalmente menor a 0.2 N), siendo la energía libre de interacción interfacial entre agua y sílice amorfa de 50 erg/cm (Wilhelm and Kind, 2015).

- De esta manera, la sílice sintetizada a partir de precursores de arenas silíceas o sales de silicatos
- 30 puede llevarse a cabo por dos métodos: (1) acidificación por ácidos tipo Brönsted o neutralización parcial de una solución de silicato de sodio, y (2) Reemplazo de iones Na⁺ por iones H₃O⁺ usando una resina de intercambio iónico, formando de esta forma una solución de ácido silícico e iniciando la agregación de partículas (gelación) por adición de una base de Lewis o Brönsted (por ej. OH⁻) (Quarch and Kind, 2010).

- 35 El método (1) se denomina de una etapa. Ajustando el pH entre 5-9, se genera la neutralización parcial de silicato de sodio. Típicamente, para la descripción de este proceso se puede usar el término de catálisis ácida. Estrictamente hablando, esto es sólo parcialmente verdadero, debido a que la adición de un ácido sirve como un propósito primario para neutralización parcial de la solución

- 5 alcalina de silicato de sodio y disminución en el pH de la solución. El método (2) es un proceso clásico de dos etapas. Los términos usados en la descripción de varios pasos de preparación del sol y la formación del gel es a menudo encontrada la literatura para procesos basados en vidrios líquidos (Zerda et al., 1986).

10 ***Incremento de productividad de Hidrocarburos por estimulación de pozos con Nanopartículas***

El incremento de la productividad depende principalmente de diferentes parámetros y técnicas combinadas. Usando la nanotecnología, es posible aumentar la producción de aceite. Los primeros estudios fundamentales de uso de nanopartículas fueron llevados a cabo en USA y Japón a finales de los años 1960s (Granqvist et al. 1976, Kreuter 2007). Las nanopartículas se popularizaron durante
15 los 1990s así como su aplicación industrial y comercial en diferentes sectores (Saidur et al., 2011). Es por eso que en el último tiempo se ha visto que la nanotecnología puede incrementar los resultados deseados en la industria petrolera (Cheraghian and Hendraningrat 2015, 2016). Las nanopartículas pueden proveer un mejor funcionamiento no sólo en perforación y operaciones de campo sino que también en mejoras de inyección de surfactantes, inhibición de asfaltenos u muchos
20 otros aspectos de la industria Oil & Gas (Ahmadi and Shadizadeh 2014, Hashemi et al. 2014, Yousefvand and Jafari 2015). En esta sección se discutirá la aplicación de nanotecnología en procesos de estimulación de pozos.

Características de las nanopartículas

Por otro lado, la estabilidad de la dispersión de nanopartículas es uno de los retos más grandes de
25 aplicación de los nano fluidos en la industria Oil & Gas. Para ello se han aplicado varias técnicas, entre las que se incluyen la adición de surfactante no-iónicos o aniónicos, modificación de la superficie de las nanopartículas, y uso de vibración ultrasónica para lograr un nano fluido de dispersión estable homogénea (Karimi et al., 2012; Yu and Xie, 2012), y así evitar la inestabilidad del nano fluido y aglomeración de las partículas. Por ejemplo, Williams et al. (2006) generaron una
30 barrera energética para incrementar la estabilidad de nano fluidos usando dos mecanismos: un mecanismo por maximización de ya sea fuerza electrostática o repulsiva estérica sobre fuerzas de atracción y la otra por modificación de pH (adición de HCl), el cual incrementa la fuerza repulsiva electrostática y lleva a un nano fluido más estable cuando se completa la vibración ultrasónica. Se debe destacar que el pH de la solución tiene que estar al máximo o mínimo valor para obtener un
35 tamaño de partícula más bajo. Otros investigadores han usado surfactantes en la estabilización de nano fluidos para incrementar las fuerzas repulsivas estéricas por medio de la fijación de la constante dieléctrica para controlar la eficiencia del surfactante. Se ha reportado que valores altos y bajos de constante dieléctrica son más eficientes que constantes moderadas (Safari and Jamialahmadi 2013, Mohammed and Babadagli 2015).

5 Sin embargo, la variedad de tipos de nanopartículas es limitada. Las nanopartículas de Sílice parecen particularmente interesantes y atractivas debido a que sus constituyentes son partes naturales del ambiente del reservorio (Skauge et al., 2010). Sin embargo, estas dispersiones de nanopartículas son a menudo inestables y se aglomeran en condiciones drásticas (alta temperatura, presión y salinidad). De esta manera, con algunas modificaciones, estas nanopartículas pueden ser buenos

10 candidatos para alteración de humectabilidad de rocas, especialmente en reservorios de petróleo (Zhang et al., 2014). El segundo tipo de nanopartículas en alterar la humectabilidad de rocas son las de polisilicona, las cuales están compuestas principalmente de SiO₂ (Ju and Fan, 2009; Safari and Jamialahmadi, 2013; Parvazdavani et al., 2014). Estos nanocompuestos de SiO₂ son conocidos como un nuevo tipo de agente de inyección amplificado con una capacidad más fuerte de

15 hidrofobicidad y lipofilicidad. Debido a esto, este compuesto puede ser adsorbido en la superficie de la roca y alterar el nivel de su humectabilidad (Suleimanov et al., 2011). Basado en la humectabilidad, estas nanopartículas pueden clasificarse en tres diferentes tipos de polisilicones: lipofóbico e hidrofílico (LHP), humectable neutro (NWP) y lipofílico e hidrofóbico (HLP) (Ju et al., 2002). Cada uno de estos tres tipos de nanopartículas puede ser usado en la recuperación de aceite en diferentes

20 tipos de reservorios debido a diferentes humectabilidades de la roca producidas por la adsorción de polisilicona. Por ejemplo, el uso de nanopartículas tipo LHP generan incremento de humectabilidad al agua a altas concentraciones (0.1 %p/p) (Safari and Jamialahmadi, 2013). No obstante, se han reportado varios tipos de metales tales como óxido de aluminio, dióxido de zirconio, dióxido de titanio y óxido de magnesio como sistemas prometedores de alteración de la humectabilidad de la roca

25 (Esfandyari Bayat et al. 2014, Cao et al. 2015, Hendraningrat and Torsaeter 2015, Nazari Moghaddam et al. 2015).

Nanotecnología aplicada para la inhibición en la agregación y/o deposición de asfaltenos

La depositación de asfaltenos es uno de los problemas que genera daño a la formación, lo cual origina una reducción en la productividad inherente de las formaciones de aceite o gas, o reducen la

30 inyectividad de un pozo (Bennion, 2002). Los campos de petróleo son susceptibles a diferentes tipos de daños de formación, tales como precipitación/deposición de asfaltenos, migración de finos, escamas inorgánicas, y daños por operaciones de fracturamiento hidráulico, entre otros. Sin embargo, entre éstos daños, el daño a la formación provocado por precipitación y deposición de asfáltatenos es uno de los problemas más difíciles de superar. Los asfaltenos son la fracción de

35 aceite que es soluble en benceno, tolueno y piridina pero insoluble en n-alcanos tales como n-pentano, n-hexano y n-heptano.

Las asfaltenos tiene en su estructura metales tales como Fe, Ni o V y heteroátomos de O, S y N los cuales de acuerdo con su distribución en la estructura de los asfaltenos proveen a la molécula de una alta polaridad y de esta manera propiedades de auto-asociación que favorecen su agregación

40 (Mullins, 2010; 2011, Mullins and Sheu, 2013). El daño a la formación ocurre cuando los reservorios

5 de aceite subsaturado se sitúa en presiones sobre el punto de burbuja y cuando se promueven los fenómenos de auto-asociación. En esta etapa, los asfaltenos experimentan exclusión desde la matriz aceitosa y posterior deposición sobre la roca del reservorio, lo cual provoca el bloqueo de los medios porosos y la alteración de la humectabilidad del sistema.

10 Como forma de mitigar estos problemas, se han estudiado diferentes enfoques. Uno es inhibir la precipitación o remover los asfaltenos por solventes orgánicos o tratamiento mecánico. Otro tipo de tratamiento es estabilizar los asfaltenos en la fase aceitosa para pos-poner la precipitación (Mohammadi et al., 2009). Por ejemplo, se han empleado y estudiado algunos compuestos químicos, tales como moléculas anfifílicas, para inhibir la agregación de asfaltenos (Barcenas et al., 2008; Ghloum et al., 2010; Laux et al., 2000; Kraiwattanawong et al., 2009). Entre otros enfoques se
15 encuentra el uso de nano fluidos para poder revertir el daño a la formación, los cuales se han aplicado recientemente para recuperación y mejoramiento de la humectabilidad de la roca (Nassar, 2010).

Por ejemplo, Hendraningrat and Torsæter (2014), llevaron a cabo experimentos de core- flooding para estudiar el efecto de la condición de la humectabilidad de la roca en procesos de recobro mejorado de crudo (EOR) por nano fluidos de sílice y concluyeron que la alteración de la
20 humectabilidad afectó significativamente el mecanismo de desplazamiento del aceite por nano-EOR. Esfandayari Bayat et al. (2014) investigaron los impactos de las nanopartículas sobre el recobro de hidrocarburos a altas temperaturas. Se usaron para estos estudios tres tipos de nanopartículas: óxido de sílice (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). Monfared et al., revelaron el impacto de las suspensiones de nanopartículas de sílice en la alteración de humectabilidad de
25 calcitas humectable al aceite. Ellos encontraron que la superficie de calcita fuertemente humectable al aceite pudiera ser efectivamente cambiada para hacerla más humectable al agua usando una suspensión de nanopartículas de sílice (Dehghan Monfared et al., 2016). Por otro lado, Moghaddam et al. (2015), han investigado el efecto de una variedad de nanopartículas, tales como ZrO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 y nanotubos de carbono (NTC), sobre la condición de humectabilidad de
30 superficie de carbonatos por pruebas de imbibición y core floodings.

Las nanopartículas se consideran también como un agente aditivo prometedor para evitar deposición de grandes cantidades de asfaltenos debido a su capacidad de adsorción de partículas suspendidas y alta relación área superficial/volumen. Así por ejemplo, Kazemzadeh et al. (2015) investigaron la
35 adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de óxido de hierro, tales como SiO_2 , NiO_2 y Fe_3O_4 . Esto puede prevenir remarcablemente la agregación de asfaltenos. Sin embargo, los investigadores encontraron que las nanopartículas de SiO_2 fueron las más efectivas para evitar la agregación de asfaltenos (Kazemzade et al., 2015). Por otro lado, Hosseinpour et al. (2013) examinaron los efectos de varias nanopartículas inspiradas en óxidos metálicos (CaCO_3 , FeO_3 , MgO , NiO , WO_3 y ZrO_2)
40 sobre los aspectos termodinámicos del proceso de adsorción de asfaltenos. Nassar et al. (2011)

5 seleccionaron nanopartículas de Fe_2O_3 , Co_3O_4 y NiO para evaluar sus impactos en la adsorción de partículas de asfaltenos en corrientes catalíticas de procesos de gasificación y cracking, encontrándose que las mayores afinidades de partículas de asfaltenos fueron logradas con las superficies de nanopartículas de NiO . Por otro lado, Kazemzadeh et al. (2015) investigaron el impacto de nano fluidos de Fe_3O_4 sobre la deposición de asfaltenos inducida por CO_2 mediante pruebas de
 10 tensión interfacial y medidas de número de Bond. Ellos mostraron que nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ podrían actuar como el inhibidor más eficiente de asfaltenos (Kazemzadeh et al., 2015).

Sin embargo, se han llevado a cabo estudios recientes sobre muestras de superficies planas o núcleos macroscópicos, los cuales no pueden proveer información directa del impacto de nano
 15 partícula sobre la precipitación de asfaltenos en microporos, lo cual es esencial para evitar daños a la formación. No obstante, estudios recientes han probado que los datos experimentales en microporos confinados pueden representar los fenómenos de transporte de fluidos de reservorios dentro del medio poroso más apropiadamente que los datos de superficies planas en un espacio abierto (Li and Fan, 2015; Li et al., 2015). Se han hecho en este sentido sistemas de visualización directa a escala de porosa de la cinética de crecimiento de partículas de asfaltenos en poros de
 20 tamaño micrométrico y se han comparado los resultados con los obtenidos en una superficie plana en un espacio abierto (Li et al., 2017; 2018). EN este sentido, Xu et al. (2017) usaron microcanales para estudiar la estabilidad dinámica de emulsiones mediante la investigación de la influencia de surfactantes y nanopartículas. En otro estudio, se usó esta técnica para evaluar el impacto de los óxidos metálicos sobre la agregación de asfaltenos en un poro de tamaño micro, pudiendo llevar a
 25 cabo la visualización directa de la cinética de agregación de asfaltenos y examinar el efecto de las nanopartículas sobre la inhibición de la agregación de asfaltenos en un microporo (Li et al., 2017; 2018).

Todos estos trabajos reportados permiten establecer que es promisorio el uso de nanopartículas para llevar a cabo ensayos en campo de inhibición de daño a la formación por
 30 precipitación/deposición de asfaltenos, y buscar nuevas nanopartículas a partir de diferentes fuentes para el desarrollo de nano fluidos.

Entre las patentes registradas donde se aplica la nanotecnología en la industria del petróleo se encuentra la CO14-197.884 que hace referencia a nuevos fluidos de perforación que contienen
 35 nanopartículas para atenuar la pérdida de fluido. Específicamente, dicha invención describe un fluido de pozo que contiene 5% en peso o menos de nanopartículas y es usado específicamente para prevenir o reducir la pérdida de fluido hacia una formación subterránea. El fluido de pozo puede ser un fluido de perforación, un fluido pesado, un fluido de terminación, o un fluido de pre-in situ y ex situ.

- 5 Otro documento relacionado corresponde a la solicitud de patente CO14-286.185 el cual describe un fluido de perforación para refuerzo de la pared interior de pozos que contiene nanopartículas y partículas granulares. El fluido de perforación descrito está basado en una emulsión invertida. Las nanopartículas usadas son de hidróxido de hierro y/o carbonato de calcio con tamaños de partícula aproximados entre 1 y 30 μm . Las nanopartículas y partículas granulares taponan las fracturas en la
- 10 pared del pozo para reforzar la misma.

Por otro lado, la invención CA2783998 se encuentra enfocada en métodos para retirar contaminantes de las corrientes de refinería a partir de la adición de nanopartículas de alta área superficial. Entre las sustancias que pueden ser retiradas, se encuentran los asfaltenos, las porfirinas, ácido nafténico, mercurio, dióxido de carbono, etc. La invención indica que las nanopartículas pueden ser

15 de cualquier material que pueda ser atraído por un campo magnético. Por ejemplo: hierro, níquel cobalto y/o magnetita.

Hasta 2015, no se reportaban patentes relacionadas con el desarrollo de nano fluidos basados en nanopartículas de sílice, usados específicamente para inhibir la agregación de los asfaltenos y alteración de la humectabilidad de una roca del yacimiento. Sin embargo en el mes de septiembre

20 de 2016, entre Ecopetrol S.A y la Universidad Nacional sede Medellín (UNALMED), se radico la Patente (NC2016/0002365) “Método de obtención de nanopartículas a base de sílice y funcionalizadas para la formulación de un nano-fluido para inhibir la agregación de asfaltenos y alteración de la humectabilidad en yacimientos de hidrocarburos”. La diferencia entre esta solución tecnológica y la que se pretende declarar con este RID, radica en la fuente utilizada para la síntesis

25 de nanopartículas, el método para la obtención de las nanopartículas y el fluido de acarreo desarrollado para la formulación del nano fluido. La primera utiliza Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) para la obtención de las nanopartículas a partir de una metodología de hidrólisis en medio agua/etanol a pH básico y un fluido comercial para el acarreo de las mismas, mientras que la segunda, utiliza silicatos de sodio en un medio ácido en presencia de un surfactante catiónico para

30 la obtención de las nanopartículas y un fluido de acarreo diseñado exclusivamente para el transporte de las nanopartículas, que utiliza algunos productos de línea verde.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Proceso para obtención de nanopartículas de SiO₂ a partir de minerales.

Figura 2. Equipo de desplazamiento o Core Flooding

Figura 3. Evaluación de estabilidad del nano-fluido muestra 10

10 **Figura 4.** Evaluación de estabilidad del nano-fluido muestra 11

Figura 5. Etapas y variables de síntesis de nano sílice y preparación del nanofluido

Figura 6. Muestra 1 lote 011 seca (sin funcionalizar). Izquierda: imagen a 15000X. Derecha: imagen a 50000X

Figura 7. Muestra 4 lote 016 lavada con agua, húmeda. Imagen a 80000X.

15 **Figura 8.** Muestra 6 lote 016 lavada con etanol, húmeda. Imagen a 80000X.

Figura 9. Muestra 7 lote 017 lavada con etanol, seca. Izquierda: imagen a 50000X. Derecha: imagen a 80000X.

Figura 10. Muestra 8 lote 017 lavada con etanol, húmeda. Imagen a 80000X.

Figura 11. Resultados de estabilidad para la muestra 1 L011-seca

20 **Figura 12.** Resultados de estabilidad para la muestra 2 L011-funcionalizada.

Figura 13. Resultados de estabilidad para la muestra 3 L016-etanol-seca.

Figura 14. Resultados de estabilidad para la muestra 4 L016-agua-seca.

Figura 15. Resultados de estabilidad para la muestra 5 L017-etanol-seca.

Figura 16. Resultados de estabilidad para la muestra 6 L016-agua-húmeda.

25 **Figura 17.** Resultados de estabilidad para la muestra 7 L016-etanol-húmeda.

Figura 18. Resultados de estabilidad para la muestra 8 L017-etanol-húmeda.

Figura 19. Resultados de estabilidad para la muestra 9 referencia (TEOS-ácida).

Figura 20. Resultados de estabilidad para la muestra del lote 010 – ácida.

Figura 21. Resultados de estabilidad para la muestra 1 L011- seca, con agitación mecánica.

30 **Figura 22.** Resultados de estabilidad para la muestra 7 L017-etanol-seca, con agitación mecánica.

Figura 23. Pruebas de ángulo de contacto para muestra 1 L011-seca – tapa G. Arriba: izquierda línea base agua – derecha pos-tratamiento agua. Abajo: izquierda línea base aceite – derecha pos-tratamiento aceite.

Figura 24. Pruebas de ángulo de contacto para muestra 2 L011-funcionalizada – tapa C. Arriba: Izquierda línea base agua – derecha pos-tratamiento agua. Abajo: izquierda línea base aceite – derecha pos-tratamiento aceite.

Figura 25. Pruebas de ángulo de contacto para muestra 3 L016-etanol-seca – tapa G2. Arriba: izquierda línea base agua – derecha pos-tratamiento agua. Abajo: izquierda línea base aceite – derecha pos-tratamiento aceite.

- 5 **Figura 26.** Pruebas de ángulo de contacto para muestra 4 L016-agua-seca – tapa L. Arriba: izquierda línea base agua – derecha pos-tratamiento agua. Abajo: izquierda línea base aceite – derecha pos-tratamiento aceite.

- Figura 27.** Pruebas de ángulo de contacto para muestra 5 L017-etanol-seca – tapa C2. Arriba: izquierda línea base agua – derecha pos-tratamiento agua. Abajo: izquierda línea base aceite –
10 derecha pos-tratamiento aceite.

Figura 28. Pruebas de ángulo de contacto para muestra 6 L016-agua-húmeda – tapa I. Arriba: izquierda línea base agua – derecha pos-tratamiento agua. Abajo: izquierda línea base aceite – derecha pos-tratamiento aceite.

- Figura 29.** Pruebas de ángulo de contacto para muestra Referencia (TEOS-ácidas) – tapa E. Arriba:
15 Izquierda línea base agua – derecha pos-tratamiento agua. Abajo: Izquierda línea base aceite – derecha pos-tratamiento aceite.

Figura 30. Comparación de curvas Kro y K_{rw} pre y post-tratamiento I

Figura 31. Comparación de curvas Kro y K_{rw} pre y pos tratamiento II

Figura 32. Monitoreo y seguimiento implementación Piloto Suria 8

20

25

30

35

40

45

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se presenta la metodología:

1. Síntesis, funcionalización y caracterización de las nanopartículas de sílice obtenidas a partir de silicatos.
2. Construcción de las isothermas de adsorción y las cinéticas de agregación de asfaltenos.
3. Diseño de un fluido de acarreo de nanopartículas.
4. Evaluación del nano fluido en pruebas de estabilidad y ángulo de contacto
5. Optimización del nanofluido.
6. Prueba de desplazamiento en *core flooding* para evaluar el desempeño del nano fluido en la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos y alteración de la humectabilidad de la roca de yacimiento.

1. Síntesis, funcionalización y caracterización de las nanopartículas de sílice obtenidas a partir de silicatos.

En esta sección se muestra cómo una ruta de generación de valor del cuarzo puede conducir a la obtención de nanopartículas de sílice. También se presenta el protocolo de síntesis para obtener dichas nanopartículas a partir de silicato de sodio.

La sílice nanométrica que se obtiene mediante síntesis química es una sílice no cristalina (según difracción de rayos-X) con tamaños menores a 100 nm. Una de las rutas más conocidas para su obtención se basa en una modificación del método de Stöber, en la cual se obtiene la sílice por sol-gel a partir de alcóxidos de silicio en una mezcla de alcohol y agua usando amoníaco como catalizador y un surfactante (Wu, S.H. et al., 2013). Dentro de los alcóxidos, el TEOS suele ser el más usado, principalmente para fines investigativos. Sin embargo, para aplicaciones industriales y semi-industriales, el uso de este tipo de materias primas puede encarecer mucho el producto final. Con lo anterior, otras fuentes de sílice de menor costo han sido de gran interés académico e industrial, tal como el silicato de sodio.

El silicato de sodio hace parte de la familia de los silicatos alcalinos, también llamados silicatos solubles, los cuales corresponden a combinaciones de óxido de silicio con un óxido de un metal alcalino cuya fórmula general es:



5

Donde **M** puede ser un metal alcalino como Sodio (Na), Potasio (K) o Litio (Li) y **m** simboliza la relación molar, que representa el número de moles de óxido de silicio por mol de óxido metálico (Medina, A et al., 2014). Los silicatos solubles se pueden obtener mediante cualquiera de dos procesos básicos: proceso seco o térmico y proceso húmedo o hidrotermal (Fawer, M et al., 1999). Ambos métodos utilizan la sílice cristalina (cuarzo) como materia prima.

De esta forma, al obtener la nanosílice a partir de un silicato de sodio producido con arena sílicea, se está obteniendo un producto de valor agregado mediante transformación química del cuarzo, **Figura 1**.

1.1. Protocolo de obtención de nanopartículas de sílice a partir de silicato de sodio.

Por este método las Partículas de sílice se forman acidificando el silicato con un ácido mineral, gracias a una especie de polimerización de las unidades de ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$. Para obtener los tamaños nanométricos y la porosidad, se debe utilizar un agente orientador de estructura durante la síntesis. El procedimiento general de síntesis a nivel de laboratorio es el que se describe a Continuación:

- a) Precalentar el baño de agua o aceite a la temperatura de 90 °C.
- b) Medir el silicato de sodio indicado en la formulación.
- c) Bajo agitación constante de 250 rpm, adicionar 100 ml de agua desionizada requerida.
- d) Agregar el agente orientador de estructura que es un surfactante catiónico (CTAB) sin superar la concentración miscelar crítica.
- e) Agitar hasta homogenizar.
- f) Agregar gota a gota, cuidadosamente y bajo agitación, la solución acuosa de ácido HCl al 2% en peso) hasta alcanzar el punto de gel. Se recomienda aumentar la velocidad de agitación hasta llegar a un rango entre 400 a 500 rpm en este punto.
- g) Agitar por 10 minutos para garantizar homogeneidad de la solución. Durante este tiempo se debe detener la adición de ácido.
- h) Continuar agregando gota a gota, cuidadosamente y bajo agitación la solución acuosa de ácido hasta alcanzar un pH de la solución cercano a dos (2).
- j) Mantener la agitación entre 400 a 500 rpm de durante 20 minutos.
- k) Suspendir la agitación y dejar la solución en reposo durante 16 horas dentro del baño a la temperatura de reacción. Se recomienda tapar el recipiente para evitar contaminación. Al final de este paso se observará claramente dos fases: las partículas precipitadas y el líquido sobrenadante.

- 5 l) Retirar la solución del baño termostatzado y retirar el líquido sobrenadante a través de un centrifugación.
- m) Hacer tres lavados repetidos con agua desionizada dejando decantar el material cada vez y centrifugando el líquido sobrenadante, y realizar tres ciclos de 20 minutos a 10.000 rpm.
- 10 n) Cuando el agua de lavado alcance un pH cercano a 7 (o conductividad cercana a la del agua desionizada), se debe pasar la totalidad del material al filtro, con el fin de eliminar la mayor cantidad de agua posible.
- o) Secar el material en estufa a 110°C durante 16 horas.

15 1.2. Funcionalización de nanopartículas de sílice

Las nanopartículas obtenidas a partir de silicatos fueron seleccionadas para la modificación superficial a partir de los resultados obtenidos tanto en control de asfaltenos como en alteración de la humectabilidad. La modificación se realizó como se detalla a continuación

- Modificación superficial ácida de las nanopartículas

20 Las nanopartículas sintetizadas a partir de silicato de sodio se modificaron superficialmente con ácido para modificación de humectabilidad de acuerdo con el siguiente protocolo.

- Preparar un (1) litro de solución de HCl al 0,36% en peso.
- Adicionar 5 g de nanopartículas de SiO₂ por litro de solución de HCl.
- Sonicar (someter a ultrasonido) durante 2 horas a 25°C.
- 25 - Ajustar el pH a dos (2): con NaOH si está bajo o con HCL si está mayor que 2.
- Someter la muestra a agitación mecánica por 12 horas a 300 rpm.
- Centrifugar.
- Eliminar el sobrenadante y resuspender las partículas en agua desionizada.
- Repetir lavado dos veces más.

30 - Después de centrifugar la tercera vez, llevar las partículas funcionalizadas a la estufa

- a 120°C por 20 horas.

- Funcionalización de las nanopartículas con hierro

35 Las nanopartículas de sílice modificadas superficialmente con ácido, se funcionaliza con hierro de acuerdo con el siguiente protocolo:

- se impregnaron las nanopartículas por el método de impregnación incipiente con una sal que incluía el metal de interés (en este caso, nitrato de hierro Fe (NO₃)₂)

- 5 - Se secó la muestra a 120°C durante 6 hrs
- Se calcinó la muestra a 450°C durante 6 hrs.

1.3. Caracterización de las nanopartículas

- La caracterización de las muestras se hizo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (FESEM) para determinar el tamaño de partícula promedio de las nanopartículas y a través del método de Brunauer-Emmet-Teller para determinar el área superficial (SBET) de las nanopartículas sintetizadas. Para la determinación del tamaño promedio de partícula se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-6701F (Jeol, Japón). La muestra se dispersó en etanol a una concentración de 100 mg/L y se sonicó durante 3 hrs a temperatura ambiente. Luego para asegurar una adecuada conductividad de los electrones a través de la muestra y después de agregar la muestra a una cinta de grafito, se cubrió la misma con una fina capa de oro y paladio. Finalmente, se ingresó la muestra en el microscopio electrónico para realizar el barrido de la misma, y así definir la morfología y determinar su tamaño promedio de partícula.
- Para corroborar el tamaño de partícula obtenido a través de FESEM, se realizaron medidas de DLS [2]. Las medidas de DLS [66] se realizaron usando un Nanoplus-3 de Micromeritics (Norcross, ATL) a temperatura ambiente con ayuda de una celda de vidrio de 0.9 mL de espesor [64]. La muestra se dispersó en etanol en una concentración de 0.5 mg/10 mL y se sonicó durante 4 horas. Finalmente, se tomó una alícuota de la solución para realizar el análisis. El diámetro de partícula promedio (radio hidrodinámico) se obtuvo de la ecuación de Stokes-Einstein.

Las áreas superficiales SBET de las nanopartículas sintetizadas se determinaron a través del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).). Se realizó la adsorción-desorción de nitrógeno a - 196°C usando un equipo Autosorb 1 (QuantaChrome, Estados Unidos).

30

2. Construcción de las isotermas de adsorción y las cinéticas de agregación de asfaltenos.

2.1. Extracción de asfaltenos

- Los asfaltenos fueron precipitados a partir de crudo del pozo estudiado siguiendo el procedimiento estándar seguido por Nassar et al. [67]: Se adicionó n-heptano en exceso al petróleo crudo en una relación de volumen 40:1. La mezcla fue sometida a un baño ultrasónico por 2 horas a 298 K y agitada a 300 rpm por 20 horas. Los asfaltenos precipitados fueron recogidos luego de la decantación y fueron lavados con n-heptano fresco en una relación 1:4 (g/mL), posteriormente fueron centrifugados a 500 rpm durante 15 min y se dejaron reposar durante 24 horas. Los asfaltenos fueron separados de la solución final por filtración con un papel filtro. El residuo fue lavado con n-heptano varias veces hasta que el color de los asfaltenos fuera negro brillante.

- 5 Finalmente, los asfaltenos obtenidos fueron homogenizados, macerados con un mortero y secados a 298 K al vacío durante 12 horas.

2.2. Construcción Isotermas de adsorción

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo a una concentración constante de asfaltenos de 1000 ppm, a presión atmosférica y a una temperatura de 25°C. Se varió la
 10 relación volumen de solución/masa de nanopartículas. Se trabajaron las siguientes relaciones: 0.04 mL/mg, 0.1 mL/mg, 0.2 mL/mg, 0.4 mL/mg y 1 mL/mg. Luego, se agitaron las mezclas a 200 rpm con control de temperatura y se dejaron en reposo por 24 hr hasta llegar al equilibrio. La mezcla fue separada permitiendo que las nanopartículas que no adsorbieron los asfaltenos precipitaran. La concentración residual de asfaltenos en el
 15 sobrenadante fue medido usando espectrofotometría UV-vis con un espectrofotómetro Genesys 10S (Thermo Scientific, Waltham, MA). Posteriormente, se construyó la curva de calibración de la absorbancia UV- vis contra la concentración de asfaltenos usando un modelo estándar con concentraciones conocidas. Para concentraciones altas de asfaltenos, las soluciones fueron diluidas con tolueno hasta el valor de absorbancia
 20 deseada, y la actual concentración fue estimada multiplicando la concentración obtenida por el factor de dilución [65]. La cantidad adsorbida en unidades de mg de asfaltenos/g de nano partícula se estimó de acuerdo a la Ecuación 1 [67]:

2.3. Cinéticas de agregación de asfaltenos

25 Las cinéticas de agregación de asfaltenos se realizaron a través de la técnica de DLS usando un NanoPlus-3-particle analyzer de Particulate Systems. Para esto una cantidad deseada de asfaltenos (en este caso 1000 ppm) son agregadas a mezclas de tolueno y n-heptano (Heptol) en relaciones de 0.5, 0.6 y 0.7 %v/v de n-heptano. Luego de la preparación de las soluciones, se agitan a una velocidad de 300 rpm y se toman las alícuotas del
 30 sobrenadante para determinar el tamaño promedio de agregado en ese momento.). La medida del tamaño de agregado fue realizada tres veces por muestra y el procedimiento fue repetido como función del tiempo para construir la curva de agregación hasta que se llegó al equilibrio. Para evaluar la inhibición de la agregación de asfaltenos usando nanopartículas, se repitió el procedimiento en presencia del nano material con una
 35 dosificación de 10 g/L [2].

3. Diseño de un fluido de acarreo de nanopartículas.

3.1. Métodos de determinación de la humectabilidad

La humectabilidad es una propiedad característica de los materiales sólidos y es función de
 40 las fuerzas de adhesión y de la tensión superficial. Básicamente se puede definir como la tendencia de un fluido a adherirse sobre una superficie sólida, en presencia de otros fluidos inmiscibles los cuales no se adhieren, a los cuales se pueden nombrar como fase humectante y fase no humectante respectivamente.

5 Dentro de los tipos de humectabilidad se encuentran: Humectabilidad por agua o por aceite, donde el fluido humectante ocupa completamente los poros pequeños y entra en contacto con la mayor parte de la superficie mineral expuesta. El fluido no humectante ocupa el centro de los poros grandes. La humectabilidad neutra o intermedia es aquella en la que todas las porciones de la superficie de la roca presentan igual preferencia a ser humectadas por agua o por aceite.

La humectabilidad fraccional es el caso en el cual ciertas porciones de la superficie mineral son humectadas por agua y otras son humectadas por aceite. La humectabilidad fraccional puede ocurrir cuando una roca está compuesta de varios minerales con diferentes propiedades químicas superficiales. La humectabilidad mixta que es un caso particular de la humectabilidad fraccional en la cual los poros más pequeños son humectados por agua y los poros más grandes son humectados por aceite [59].

La determinación de humectabilidad se realiza a través de la medición de ángulo de contacto y el método de imbibición, los cuales se describen a continuación.

- *Método del ángulo de contacto:* La prueba de ángulo de contacto busca establecer de manera cualitativa si un fluido es humectable al aceite o al agua. En este caso, se busca establecer si una gota de agua o aceite tiene preferencia por la roca estudiada representativa del yacimiento. Esta prueba se realiza sobre la roca dañada previamente (humectabilidad al aceite) y sobre las rocas con tratamiento para establecer el efecto del nanofluido sobre la humectabilidad de la roca de yacimiento. Si el ángulo de contacto que forma la gota de agua con la superficie de la roca es menor de 90° se dice que la roca tiene tendencia de humectabilidad al agua, si es igual a 90° tiene humectabilidad mixta (puede ser humectable al agua y al aceite) y si el ángulo de contacto es mayor a 90° se dice que la roca tiene tendencia de humectabilidad aceite. El protocolo a seguir para medición del ángulo de contacto es el siguiente:

- Seleccionar aquellas tapas de muestra de roca con mojabilidad al aceite. Lo anterior permite verificar los cambios del tratamiento a evaluar, hacia una mojabilidad con menor tendencia al aceite o mayor tendencia al agua. El índice de Amott Harvey permite establecer la mojabilidad de una muestra de roca de acuerdo con la clasificación mostrada en la tabla 1.
- Antes de la línea base, las tapas de muestra de roca se someten a un remojo de 24 horas en xileno, lo cual garantiza una humectabilidad con mayor tendencia al aceite.
- Después se secan las tapas de muestra de roca en el horno a la temperatura de formación.
- Se realiza la medición de ángulo de contacto para evaluar la humectabilidad de la línea base al agua y al aceite.
- Las tapas de muestra de roca se dejan en remojo en el nano fluido durante 24 horas
- Se repite el procedimiento de los pasos c) y d)
 - Se comparan los ángulos de contacto en la línea base y pos tratamiento para determinar el efecto del nano fluido en la alteración de la humectabilidad.

45

- *Método de imbibición espontánea:* Es el primer paso del método de Amott y consiste en colocar una muestra de roca completamente saturada con un fluido en presencia

5 de otro fluido y observar cuánto fluido es desplazado de la muestra por efecto de imbibición del fluido que se encuentra en el exterior de la muestra. En este caso la roca se encuentra saturada con el nanofluido en cuestión y está en presencia de salmuera.

10 **3.2. Evaluación de la Estabilidad de Nano fluidos en el Turbiscan**

Turbiscan es la primera tecnología patentada para analizar los mecanismos de desestabilización en medios líquidos concentrados. La Flotación, Sedimentación, Aglomeración, Agregación y la Coalescencia pueden detectarse en una etapa muy temprana sin dilución ni estrés, proporcionando una cinética de la estabilidad y un Índice de Estabilidad para un análisis eficiente.

Con el Turbiscan se busca a través de la transmitancia observar si hay sedimentación de las partículas nano en el fluido de acarreo.

20 **3.3. Diseño del fluido de acarreo o transporte de nanopartículas:**

Para el diseño del fluido de transporte o acarreo de nanopartículas se formularon tanto medios acuosos como sistemas base aceite. En medio acuoso se observó que las nanopartículas funcionalizadas con 1% de óxido de hierro se aglomeraban, lo cual no es el comportamiento deseado, pues se requiere que las nanopartículas se mantengan dispersas. Por lo anterior, para la formulación del fluido de acarreo o transporte de nanopartículas, se consideró un medio base aceite tipo DAX (Diésel-Alcohol-Xileno), teniendo en cuenta que este tipo de sistemas ya han sido probados para la remoción e inhibición de depósitos orgánicos y como fluidos de acarreo de nanopartículas. La formulación se desarrolló en dos etapas:

Se evaluaron disolventes tales como Diésel, Xileno, Varsol y diferentes productos genéricos y/o comerciales de bajo costo tales como alcoholes, surfactantes y solventes mutuales utilizados en procesos de estimulación de pozos. Para la selección de la formulación óptima a evaluar se tuvieron en cuenta pruebas de compatibilidad, tensión interfacial, ángulo de contacto y estabilidad. Como formulación inicial se estableció la mostrada en la **tabla 2**.

A partir de la formulación inicial y la evaluación de tensión interfacial con agua tipo 1, se definieron otras formulaciones adicionales para optimizar la misma y obtener tensiones en el rango de 10^{-2} dinas/cm. En la **Tabla 3** se muestran 14 formulaciones evaluadas y el valor de tensión interfacial, que en un caso estuvo en el orden de 10^{-2} dinas/cm y en otro caso estuvo en el orden de 10^{-3} (formulaciones 7 y 9).

Aun cuando las formulaciones 7 y 9 fueron las de menor tensión interfacial, se decidió preparar los nanofluidos con todas las formulaciones y evaluar la estabilidad con nanopartículas de SiO_2 con superficie ácida (alteración de humectabilidad) y con nanopartículas de SiO_2 con superficie ácida + 1% de hierro (inhibición de asfaltenos).

- 5 Dentro de las formulaciones evaluadas se consideraron productos llamados verdes, los cuales son de menor impacto ambiental y de menor riesgo para la salud y vida del ser humano, si se comparan con los productos tradicionalmente usados. Adicional a lo anterior, son rápidamente biodegradables, lo cual evita la bioacumulación de los mismos.
- 10 El solvente mutual verde es la primera vez que se propone para ser usado dentro de trabajos de estimulación, en remplazo de los solventes mutuales tradicionales base Etilen Glicol Monobutil Éter, los cuales originan efectos negativos sobre la salud del ser humano y el medio ambiente.

15

a. Evaluación del efecto de agentes estabilizantes y dispersantes en las propiedades físico-químicas del nano fluido.

Para evaluar la estabilidad de los nanos fluidos preparados, se utiliza el equipo TURBISCAN, el cual toma un espectro fotómetro, midiendo la transmisión de luz a lo largo de toda la celda que contiene el nano fluido, radialmente desde fondo a tope. Esta estabilidad se debe evaluar por 24 horas a cada una de las muestras, haciendo un seguimiento cada dos o tres horas y manteniendo la muestra a la temperatura de formación.

25

b. Optimización de nanopartículas y fluido de acarreo

En el evento que las nanopartículas y el fluido de acarreo no cumpla con las condiciones requeridas, se hace una optimización de los mismos, con el objetivo de diseñar el mejor nano fluido, antes de pasar a la prueba de desplazamiento en núcleos (core flooding).

30

c. Prueba de desplazamiento a condiciones de yacimiento

El montaje experimental de la prueba de desplazamiento consiste principalmente en un porta muestras, cilindros para la inyección de fluidos, una bomba de desplazamiento positivo, un horno, medidores de presión y colectores (ver **Figura 2**). El núcleo está adaptado con dos entradas para permitir la inyección simultánea de dos fluidos diferentes. Se realiza dos pruebas de desplazamiento: la primera para evaluar la efectividad de un nanofluido para la alteración de humectabilidad de un medio poroso y la segunda para evaluar la efectividad del nanofluido para inhibir la precipitación/depositación de asfaltenos.

40

Para la prueba de desplazamiento se definen las siguientes condiciones de trabajo: temperatura de 93°C, presión de poro de 2000 psi y presión de sobrecarga de 3800 psi, con esta prueba se evalúa el comportamiento de permeabilidades efectivas y relativas después del desplazamiento de un fluido, en una muestra de roca de la formación que se está evaluando.

45

Los análisis de permeabilidad relativa agua-aceite antes y después de la inyección de cualquier tratamiento con una finalidad específica, permiten identificar cambios

sustanciales en las curvas de permeabilidades relativas para evidenciar un desempeño del tratamiento como tal. Esta metodología aunque es cualitativa en cuanto a variación de cambios de Mojabilidad preferencial, es una herramienta bastante útil para evaluaciones de este tipo, ya que de una manera ágil y de bajo costo, se puede identificar el comportamiento para definir las mejores estrategias de producción.

10

Las pruebas de permeabilidades relativas agua/aceite, en la muestra de roca son diseñadas para la obtención de saturaciones residuales de la fases mojante y no mojante (Swirr y Sor), los valores “*end point*” de la permeabilidad relativa al agua y “*end point*” al aceite, los flujos fraccionales de los diferentes fluidos del yacimiento (Kr), afinidad de la roca a los fluidos presentes o sea preferencia de Mojabilidad.

15

4. Evaluación del nano fluido en pruebas de estabilidad y ángulo de contacto

4.1. Evaluación del efecto de agentes estabilizantes y dispersantes en las propiedades físico-químicas del nano fluido.

20

Para evaluar la estabilidad de los nanofluidos preparados, se utilizó el equipo TURBISCAN, tal como se describió en líneas anteriores.

25

La estabilidad se evalúa durante 24 horas y si no se obtienen buenos resultados, se u optimiza las formulaciones para seleccionar las mejores desde el punto de vista de estabilidad de la dispersión coloidal.

En la **tabla 4** se muestran las formulaciones finalmente evaluadas. Se prepararon 14 nano fluidos en medio base aceite, formulaciones 3, 6 y 9 con varsol-alcohol-Xileno-solvente mutual-surfactante a diferentes concentraciones y el resto de formulaciones con Diésel en reemplazo del varsol. Para la preparación de los nano fluidos se utilizaron las nanopartículas sintetizadas y funcionalizadas a partir de silicatos de sodio, como se menciona en líneas anteriores, Las formulaciones 10 y 11 de la tabla 4, presenta los mejores resultados en estabilidad (**figuras 3 y 4**), pues la transmitancia permanece estable durante las 24 horas (dispersión de nanopartículas).

30

35

4.2. Evaluación de humectabilidad en tapas de muestra de roca

40

Para esta evaluación se utiliza el método del ángulo de contacto descrito en líneas anteriores. Se seleccionan tapas de muestra de roca de los campos de producción de petróleo, véase **tabla 5**. Se resaltan en amarillo aquellas tapas de muestra de roca con mayor tendencia a ser mojadas por aceite.

45

Se selección las tapas de muestra de roca con humectabilidad preferencial al aceite y se evaluó el ángulo de contacto de las tapas de muestra de roca antes y después de ser tratadas con los nanos fluidos que tuvieron los mejores resultados en estabilidad. En

- 5 algunos casos se cambió el diésel por varsol para ver el efecto en humectabilidad. Los resultados se muestran en la **Tabla 6**.

En la línea base se observa que al evaluar con agua, las tapas de muestra de roca presentan una mojabilidad con tendencia al aceite (ángulo de contacto mayor de 86.208°) y al evaluar con aceite, también presenta una mojabilidad con tendencia al aceite (ángulo de contacto menor de 17.136°). En conclusión, en la línea base, las tapas de muestra de roca presentan una mojabilidad preferencialmente al aceite. Después del tratamiento con los nano fluidos alteradores de humectabilidad, al evaluar con agua el ángulo de contacto disminuye a valores entre 41° y 0°, al evaluar con aceite el ángulo de contacto permanece constante o cambia levemente, a excepción de un tratamiento con el que el ángulo de contacto al aceite aumento 20°. Por lo anterior las tapas de muestra de roca cambiaron su mojabilidad de preferencialmente al aceite a una mojabilidad con menor tendencia al aceite después del tratamiento.

20 Para alteración de la humectabilidad, los tratamientos con Diésel (tapas muestra de roca 3, 4,5 y 7) presentaron un mejor desempeño que los tratamientos con varsol (tapas de muestra de roca 1,2 y 6).

De acuerdo con la evaluación de menores tensiones Interfaciales, mayor estabilidad y alteración de humectabilidad de nano fluidos (bajos ángulos de contacto al agua y altos ángulos de contacto al aceite), se seleccionaron las formulaciones mostradas en la tabla 7.

30 La formulaciones de nano fluidos de la muestra 10 y la muestra 11, se seleccionaron respectivamente para alteración de humectabilidad e inhibición de asfaltenos, teniendo en cuenta estudios previos, donde las nanopartículas de sílice con superficie ácida (NPSiO₂Ac) presentan un buen desempeño para alteración de humectabilidad.

35 **5. Optimización del nanofluido.**

5.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas

40 Para optimizar el proceso de síntesis de las nanopartículas para alteración de humectabilidad e inhibición de la deposición de asfaltenos se presenta el siguiente proceso que incluye nuevas condiciones de síntesis con las variables más relevantes que influyen en el diseño del nano fluido (ver Figura 5).

45 En la Tabla 8 se resumen las nuevas condiciones de obtención de nanopartículas para pruebas de desempeño. Las muestras 1 y 2, correspondientes al lote 011, se sintetizaron con el mismo procedimiento realizado preliminarmente. Las muestras de los lotes 016 y 017 (muestras 3 a 8), además de las condiciones de síntesis presentadas en la Tabla 9, se tuvo en cuenta una disminución de la velocidad de adición del ácido para tener un mejor control del tamaño de partícula.

5

- **Caracterización por SEM de las nuevas nanopartículas de sílice para evaluación de desempeño en alteración de humectabilidad.**

10 Se caracterizaron mediante SEM algunas de las nanopartículas obtenidas bajo las condiciones presentadas en la **Tabla 9**, ellas fueron:

- Lote 011 seca (sin funcionalizar).
- Lote 016 lavada con agua, húmeda.
- Lote 016 lavada con etanol, húmeda
- 15 ➤ Lote 017 lavada con etanol, seca
- Lote 017 lavada con etanol, húmeda

20 Para ello se prepararon las muestras mediante dispersión en etanol con sonicación, usando un protocolo específicamente para estas partículas. Se tomaron imágenes a diferentes aumentos conforme se requirió durante el análisis. Las imágenes más relevantes de cada muestra se presentan a continuación en las figuras 6 a 10:

5.2. Evaluación de Nano fluidos para alteración de humectabilidad

25

Con cada una de las muestras de la **tabla 9** se prepararon los nano fluidos para alteración de humectabilidad en una concentración de 500 ppm, de acuerdo con la formulación establecida en la **tabla 8** Se realizaron evaluaciones de estabilidad y ángulo de contacto, tal como se describe en las seccione anteriores.

30

- **Preparación del Carrier o fluido de acarreo de nanopartículas:** Se utilizó la formulación mostrada en la **tabla 8**. Se mezclaron todos los productos mediante agitación magnética, con excepción del Xileno, que se agregó después de adicionar las nanopartículas.

35

- **Preparación del Nano fluido:** Las nanopartículas se adicionaron lentamente al fluido de acarreo (sonicación de 5 a 10 minutos), hasta tener una concentración de 500 ppm. Para las muestras húmedas se consideró una concentración de sólidos del 5% y una sonicación de 15 minutos, acercando la punta del sonicador a la masa húmeda para dispersarla. Se retiró el sonicador y con agitación magnética se adiciono el xileno para completar la preparación del nano fluido.

40

- **Evaluación de estabilidad de Nano fluidos.**

45

Las pruebas de estabilidad se realizaron por 24 horas a temperatura de 80° C. Los resultados se muestran en las **figuras 11 a 22**.

Las muestras húmedas mostraron una aglomeración indeseada, por lo que se concluye que el

5 agua presente en la muestra puede ser perjudicial para la estabilidad del nano fluido;
 cabe notar que esta inestabilidad se apreció solamente a alta temperatura (80°C), pues
 cuando se dejaron estas muestras a temperatura ambiente, no se observó aglomeración
 ni precipitación de partículas. También se puede decir que la agitación vigorosa
 10 podría remplazar a la sonicación en la preparación del nano fluido, sin afectación
 aparente sobre la estabilidad del mismo.

- **Evaluación de humectabilidad en tapas de muestra de roca (ángulo de contacto).**

15 Esta evaluación se realizó para las muestras con mejores resultados en la prueba
 de estabilidad (1, 2, 3, 4 y 5), para una muestra de nano sílice húmeda (6) y para la
 muestra de referencia (TEOS-acidas). En la **tabla 9** se detallan las muestras evaluadas.

A continuación se muestran las imágenes de ángulos de contacto obtenidas para cada
 20 muestra pre y pos-tratamiento (**figuras 23 a 29**), y en la **Tabla 10** se presenta el
 resumen de los resultados.

Si bien todos los nanofluidos mostraron una menor tendencia de mojabilidad al aceite,
 se resaltan los mejores resultados para las muestras 2, 5 y 9.

25 De acuerdo con los resultados de caracterización de nanopartículas, evaluación de
 estabilidad y ángulo de contacto de los nanofluidos, se seleccionaron las siguientes
 nanopartículas para ser evaluadas en pruebas de Core-flooding (**Tabla 11**).

30

- **Evaluación de Nano fluidos en pruebas de core flooding**

Mediante la evaluación en pruebas de core flooding se pudo evidenciar el cambio
 en los valores de las curvas de permeabilidades relativas agua-aceite por efecto de la
 35 inyección de los dos tratamientos alteradores de humectabilidad evaluados:

a. Nano fluido alterador de humectabilidad (Formulación carrier de la
tabla 7 y Nanopartículas L011 **tabla 8**): este tratamiento se evaluó
 en muestra de muestra de roca del pozo Suria sur- 16 Prof.:
 40 10130.79', utilizando fluidos representativos del pozo a evaluar y a
 condiciones de yacimiento.

b. Nano fluido alterador de humectabilidad (Formulación carrier de la
tabla 7 y Nanopartículas L016 **tabla 8**): este tratamiento se evaluó
 45 en muestra de muestra de roca del pozo Suria sur- 16 Prof.:
 10566.21', utilizando fluidos representativos del pozo a evaluar y a
 condiciones de yacimiento.

Las pruebas de permeabilidades relativas agua/aceite, en la muestra de roca del pozo

5 Suria sur-16, fueron diseñadas para la obtención de saturaciones residuales de la fases
mojable y no-mojable (Swirr y Sor), los valores “*end point*” de la permeabilidad relativa
al agua y “*end point*” al aceite, los flujos fraccionales de los diferentes fluidos del
yacimiento (Kr), afinidad de la roca a los fluidos presentes o sea preferencia de
Mojabilidad. El sistema de fluidos presentes en el medio poroso fue salmuera sintética
10 de formación (Suria T2) e hidrocarburo del pozo Suria Sur-16.

Después de la aplicación de los tratamientos I y II se presentaron los siguientes
resultados:

- La comparación de las curvas de permeabilidad relativa antes y posterior a la
inyección del **tratamiento I**, permitió evidenciar que los valores de saturaciones
15 irreducibles de agua, antes y posterior a la inyección del **tratamiento I** variaron,
aumentando un 7.2% en comparación con el valor inicialmente obtenido antes del
tratamiento I. A su vez los valores de saturación residual de crudo cambiaron,
disminuyendo un 38.2% en comparación con el valor inicialmente obtenido. De igual
forma el valor de permeabilidad efectiva al crudo disminuyó un 5.5% con respecto
20 al valor inicial. Finalmente el factor de recobro **post- tratamiento I** aumentó un 40%
con respecto al valor inicial. En la **figura 30** y **tabla 12** se presenta la comparación de
resultados de las curvas **Kro** y **Krw** **pre y pos tratamiento I**.

- La comparación de las curvas de permeabilidad relativa antes y posterior a la
inyección del **tratamiento II**, permitió evidenciar que los valores de saturaciones
25 irreducibles de agua, antes y posterior a la inyección del **tratamiento II** variaron,
aumentando un 13.2% en comparación con el valor inicialmente obtenido antes del
tratamiento II. A su vez los valores de saturación residual de crudo cambiaron,
disminuyendo un 31.5% en comparación con el valor inicialmente obtenido. De igual
30 forma el valor de permeabilidad efectiva al crudo disminuyó un 26.2% con respecto
al valor inicial. Finalmente el factor de recobro **post- tratamiento II** aumentó un
14.4% con respecto al valor inicial. En la **figura 31** y **tabla 13** se presenta la
comparación de resultados de las curvas **Kro** y **Krw** **pre y pos tratamiento II**.

35 En la **tabla 14** se comparan los resultados de evaluación de los tratamientos I y II en
pruebas de coreflooding y se califica de acuerdo con rango de aceptación de protocolos.

De acuerdo con los resultados presentados en las pruebas de core flooding, se
seleccionó el tratamiento I para realizar la prueba tecnológica en un pozo del campo
40 Suria (horizonte productor T2).

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TECNOLOGÍA

45 Esta tecnología está basada en un nano fluido, el cual fue desarrollado a partir de
nanopartículas de SiO₂ dispersas en un fluido orgánico o carrier diseñado para
transportar las nanopartículas al medio poroso garantizando la dispersión o estabilidad
de las mismas en el fluido de acarreo. Las NPs son producidas por una tecnología de
método hidrotérmico de hidrólisis ácida de arenas silíceas o de silicato de sodio

5 (Na₂SiO₃) usando ya sea HCl o H₂SO₄ en presencia de un surfactante catiónico, CTAB. Dependiendo de su uso, es decir, si se requiere para alteración de humectabilidad o inhibición de deposición/agregación de asfaltenos, las nanopartículas son sometidas a un proceso de modificación química mediante acidificación con HCl y posterior modificación con Fe. Una vez se obtienen las nanopartículas secas, se lleva a
10 cabo la preparación de un nano fluido, dispersando las nanopartículas en un fluido “carrier” orgánico.

El carrier o fluido de acarreo, fue formulado específicamente para mantener en dispersión las nanopartículas desarrolladas, hasta colocarlas en el yacimiento y consiste
15 principalmente de una mezcla optimizada de diésel, alcohol, xileno, solventes mutuales y surfactantes. Para el diseño de este carrier se evaluaron disolventes tales como Diésel, Xileno, Varsol y diferentes productos genéricos y/o comerciales de bajo costo tales como alcoholes, surfactantes y solventes mutuales utilizados en procesos de estimulación de pozos.

20 El desarrollo del nano fluido se caracteriza por el uso de diferentes técnicas espectroscópicas, tales como espectrofotometría (turbiscan), dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía de barrido electrónico (SEM), con el objeto de determinar la estabilidad de las nanopartículas en suspensión, así como sus características de
25 tamaño y forma. A su vez, se llevan a cabo estudios para determinar la alteración de la humectabilidad de diferentes formulaciones de nano fluidos en tapas de muestra de rocas en campos de crudos pesados y extra-pesados, mediante mediciones de ángulo de contacto roca/fluido. Una vez determinadas las dos mejores formulaciones de nano fluidos, se desarrollaron pruebas dinámicas sobre muestra de rocas de los
30 campos Acaé y Suria (core flooding), con el objeto de evaluar la capacidad de los nano fluidos de alterar la humectabilidad (nanopartículas de sílice modificadas superficialmente con ácido) e inhibir la deposición de asfaltenos (nanopartículas de sílices funcionalizadas con hierro).

35 Las principales características del nano fluido desarrollado son su capacidad de modificar la permeabilidad relativa de rocas de los campos de producción, al cambiar su humectabilidad del aceite al agua e inhibir la precipitación de asfaltenos.

Con el uso de los nano fluidos desarrollados (nanopartículas sintetizadas a partir de arenas de silicatos de sodio y carrier orgánico diseñado para la estabilidad de las
40 mismas), se reducen los costos del precursor de nanopartículas de SiO₂ y se mejoran las propiedades de dispersión de las nanos. Adicionalmente estos nanofluidos presentan una mayor eficiencia en la alteración de la humectabilidad, al ser comparados con nano fluidos desarrollados.

45

FUNDAMENTOS TÉCNICOS PARA EL DESARROLLO DE LA TECNOLOGÍA

Las nanopartículas de sílice con superficie acida se forman bajo condiciones hidrotérmicas en medio ácido (HCl o H₂SO₄) por el método de sol-gel, usando como

5 precursores arenas silíceas o silicatos de sodio (Na_2SiO_3), mediante un mecanismo de hidrólisis y posterior condensación del ácido silícico (H_2SiO_3) formado. Dependiendo de las condiciones de pH, temperatura, etanol y presencia de surfactantes, se obtiene el producto dimérico de condensación de dos ácidos salicílicos o de ácido salicílico más silicato, y cuando este exceda el valor crítico durante el proceso
10 hidrotérmico, se comienzan a formar agregados de partículas de SiO_2 .

En el estado inicial del proceso, las concentraciones de ácido salicílico formado son relativamente bajas, de tal forma que los cristales crecen en diferentes direcciones. Cuando las concentraciones de ácido salicílico alcanzan el grado de sobresaturación,
15 el producto de condensación formado comienza su poli-condensación y las partículas (en este caso nanopartículas) comienzan a crecer. Las nanopartículas formadas se lavan y se someten a un proceso de secado.

A continuación, y dependiendo de su aplicación, las nanopartículas se someten a un
20 proceso de modificación química posterior, mediante la adición de hierro y posterior secado, y calcinación a alta temperatura para aumentar la polaridad de las nanopartículas.

Posteriormente, una vez se obtienen las nanopartículas de SiO_2 , éstas se dispersan
25 por vibración ultrasónica (al menos 20 kHz) usando como medio de acarreo una mezcla miscible de diferentes tipos de solventes orgánicos (basado en diésel, alcoholes, surfactantes y xileno), los cuales permiten la dispersión de las nanos y la obtención del nano fluido que se aplicará para la alteración de humectabilidad e inhibición de precipitación de asfaltenos.

30

APLICACIÓN, OPERACIÓN DE LA TECNOLOGÍA Y RESULTADOS (EJEMPLOS)

Áreas operativas potenciales donde puede utilizarse el producto

35 En campos de crudos pesados y donde las tecnologías sean potencialmente comercializables en la industria del petróleo y gas

Área técnica de aplicación del producto.

Estimulación de Pozos (IOR)

40

La aplicación del nano fluido basado en nanopartículas de sílice (SiO_2) a partir de silicatos de sodio y arenas silíceas, está diseñada para la estimulación matricial de pozos de petróleo, con el fin de alterar la humectabilidad e inhibir la agregación de asfaltenos en los primeros pies de la formación productora (near wellbore), lo cual permite incrementar
45 la producción de aceite, disminuir la producción de agua y disminuir las intervenciones a los pozos (menor daño de formación).

Operación de la tecnología

5

Opera de manera autónoma, no forma parte de un sistema más amplio.

El uso de surfactantes o agentes de superficie activa junto con nanopartículas para estimulación de pozos, es materia de estudio en investigaciones recientes, debido a la capacidad de este tipo de nano materiales para reducir la tensión interfacial, lo cual genera una alteración de la humectabilidad del medio poroso, pasando a ser menos mojado por aceite y más por agua.

Las nanopartículas de sílice son de naturaleza hidrofílica, por lo cual tienen la capacidad de formar fuertes enlaces de hidrogeno entre el agua y la sílice, aumentando por tanto la superficie de energía libre, la cual es responsable de alterar la humectabilidad de los poros, de humectables al aceite a humectables al agua.

Un mejoramiento de la efectividad de los surfactantes se logra con el uso de nanopartículas de sílice de naturaleza hidrofílica, lo cual genera reducciones en las tensiones interfaciales con concentraciones bajas de nanos en el surfactante (0.05%). El nano fluido desarrollado se diseñó para ser usado en concentraciones de 500 ppm de nanopartículas.

El volumen de nano fluido a utilizar en la estimulación, se diseña para invadir la formación en un radio entre 3 y 5 pies y es bombeado a la misma en un tren de fluidos como el siguiente:

- a. **Preflujo orgánico:** Se utiliza para acondicionar la formación a la inyección del nano fluido
- b. **Nano fluido:** Alteración de humectabilidad e inhibición de la precipitación de asfaltenos en la formación
- c. **Postflujo orgánico:** Espaciador utilizado entre el nano fluido y la salmuera de desplazamiento para evitar la precipitación de las nanopartículas antes de llegar a la formación
- d. **Salmuera de desplazamiento:** Se utiliza para desplazar el nano fluido hasta la formación.

La perdurabilidad de la alteración de la humectabilidad e inhibición de la precipitación de asfaltenos, por efecto del nano fluido, tiene un periodo entre 6 a 12 meses, después del cual se debe realizar un nuevo trabajo de estimulación con el nano fluido (Inyección cíclica).

Resultados (Ejemplos)

El nano fluido desarrollado se implementó en una prueba piloto en el pozo Suria 8, La evaluación de la prueba piloto muestra resultados muy buenos, después de dos meses de su aplicación (reducción de corte agua mayor al 50%). Ver figura 32. Monitoreo y seguimiento implementación Piloto Suria 8.

1. Ahmadi M-A, Shadizadeh SR (2014) Nanofluid in hydrophilic state for EOR implication through carbonate reservoir. *J Dispers Sci Technol*, 35, 1537-1542. Mori, H. (2003) Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide, *J. Mater. Sci.* 38, 3461–3468.
2. Bagwe, R.P., Hilliard, L.R. and Tan, W. (2006) Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding, *Langmuir*, 22(9), 4357-4362.
3. Bailey, J.K. and Mecartney, M.I. (1992) Formation of colloidal silica particles from alkoxides, *Colloids and Surfaces*, 63(1-2), 151-161.
4. Barcenas, M., Orea, P., Buenrostro-Gonzalez, E., Zamudio-Rivera, L. S. and Duda, Y. (2008) Study of Medium Effect on Asphaltene Agglomeration Inhibitor Efficiency. *Energy Fuels*, 22 (3), 1917-1922.
5. Bennion, D.B., 2002. An overview of formation damage mechanisms causing a reduction in the productivity and injectivity of oil and gas producing formations. *J. Can. Petrol. Technol.* 41 (11).
6. Bera, A., Kissmathulla, S., Ojha, K., Kumar, T., Mandal, A. (2012) Mechanistic study of wettability alteration of quartz surface induced by nonionic surfactants and interaction between crude oil and quartz in the presence of sodium chloride salt. *Energy Fuels* 26 (6), 3634-3643.
7. Bera, A., Mandal, A., Kumar, T. (2015) The effect of rock-crude oil-fluid interactions on wettability alteration of oil-wet sandstone in the presence of surfactants. *Pet. Sci. Tech.* 33 (5), 542-549.
8. Bobek JE, Mattax CC, Denekas MO (1958) Reservoir rock wettability – its significance and evaluation. *Pet Trans AIME*, 213, 155-160.
9. Bogush, G.H. and Zukoski, C.F. (1991) Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(1), 19–34.
10. Bogush, G.H., Tracy, M.A. and Zukoski, C.F. (1988) Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104(1), 95-106.
11. Brinker, C.J. and Scherer, G.W. (1990) *Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press Inc.: San Diego, CA, USA, 1990.
12. Buckley JS, Takamura K, Morrow NR (1989) Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils. *Society of Petroleum Engineers-16964-PA* 1989.
13. Buckley, J. S. (2012) Asphaltene Deposition. *Energy Fuels*, 26 (7), 4086–4090.
- (8) Jafari Behbahani, T.; Ghotbi, C.; Taghikhani, V.; Shahrabadi, A. Asphaltene Deposition under Dynamic Conditions in Porous Media: Theoretical and Experimental Investigation. *Energy Fuels* 2013, 27 (2), 622-639.
14. Cao, N., Mohammed, A., Babadagli, T., 2015. Wettability alteration of heavy-oil/bitumen containing carbonates using solvents, high pH solution and nano/ionic liquids. In: Paper OTC-26068eMS, presented at the Offshore Technology Conference, Rio de Janeiro, Brazil, 27-29 October.

- 5 15. Chen, P.-H., Hsu, C.-C., Lee, P.-S. and Lin, C.-S. (2011) Fabrication of semi-transparent super-hydrophobic surface based on silica hierarchical structures, *J. Mech. Sci. Technol.* 25, 43–47.
16. Chen, Y., Peng, Z., Kong, L.X., Huang, M.F. and Li, P.W. (2008) Natural rubber nanocomposite reinforced with nano silica, *Polym. Eng. Sci.* 48, 1674–1677.
- 10 17. Cheraghian G, Hendraningrat L (2015) A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. *Int Nano Lett*, 6, 1-10.
18. Cheraghian G, Hendraningrat L (2016) A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part A: effects of nanoparticles on interfacial
- 15 tension. *Int Nano Lett*, 6, 129–138.
19. Dapiaggi M., L. Pagliari L., A. Pavese A., L. Sciascia L., M. Merli M. and Francescon F. (2015) The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 4547-4555.
- 20 20. Dehghan Monfared, A., Ghazanfari, M. H., Jamialahmadi, M. and Helalizadeh, A. (2016) Potential Application of Silica Nanoparticles for Wettability Alteration of Oil–Wet Calcite: A Mechanistic Study. *Energy Fuels*, 30 (5), 3947-3961.
21. Esfandiyari Bayat, A., Junin, R., Samsuri, A., Piroozian, A. and Hokmabadi, M. (2014) Impact of Metal Oxide Nanoparticles on Enhanced Oil Recovery from Limestone Media at Several Temperatures. *Energy Fuels*, 28 (10), 6255-6266.
- 25 22. Esfandiyari Bayat, A., Junin, R., Samsuri, A., Piroozian, A. and Hokmabadi, M. (2014) Impact of metal oxide nanoparticles on enhanced oil recovery from limestone media at several temperatures. *Energy Fuels*, 28, 6255-6266.
23. Favors, Z., Wang, W., Bay, H.H., Mutlu, Z., Ahmed, K., Liu, C., Ozkan, M. and Ozkan,
- 30 C.S. (2014) Scalable Synthesis of Nano-Silicon from Beach Sand for Long Cycle Life Li-ion Batteries, *Sci. Rep.* 4.
24. Fruijtier-Pölloth, C. (2012) The toxicological mode of action and the safety of synthetic amorphous silica—A nanostructured material, *Toxicology*. 294, 61–79.
25. Fu, D., Luan, B., Argue, S., Bureau, M.N. and Davidson, I.J. (2012) Nano SiO₂ particle formation and deposition on polypropylene separators for lithium-ion batteries,
- 35 *J. Power Sources*. 206, 325-333.
26. Ghloum, E. F., Al-Qahtani, M. and Al-Rashid, A. (2010) Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.* 70 (1), 99-106.
27. Granqvist CG, Buhrman RA, Wyns J, Sievers AJ (1976) Far-infrared absorption in ultrafine Al particles. *Phys Rev Lett*, 37, 625–629.
- 40 28. Green, D.L., Lin, J.S., Lam, Y.F., Hu, M.Z.-C., Schaefer, D.W. and Harris, M.T. (2003) Size, volume fraction, and nucleation of Stöber silica nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266 (2), 346-358.
29. Guo, Q., Huang, D., Kou, X., Cao, W., Li, L., Ge, L. and Li, J. (2017) Synthesis
- 45 of disperse amorphous SiO₂ nanoparticles via sol–gel process, *Ceram. Int.* 43 (2017) 192–196.
30. Hashemi R, Nassar NN, Pereira Almaso P (2014) Nanoparticle technology for heavy oil *in-situ* upgrading and recovery enhancement: opportunities and challenges. *Appl Energy*, 133, 374-387.

- 5 31. He, X., Shi, Q., Zhou, X., Wan, C. and Jiang, C. (2005) In situ composite of nano SiO₂– P(VDF-HFP) porous polymer electrolytes for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*. 51, 1069– 1075.
32. Heikal, M., Abd El Aleem, S. and Morsi, W.M. (2013) Characteristics of blended cements containing nano-silica, *HBRC J.* 9 (2013) 243–255.
- 10 33. Hench, L.L. and West, J.K. (1990) The Sol-Gel process, *Chemical Reviews*, 90(1), 33– 72.
34. Hendraningrat, L. and Torsæter, O. (2014) Effects of the Initial Rock Wettability on Silica-Based Nanofluid-Enhanced Oil Recovery Processes at Reservoir Temperatures. *Energy Fuels* 2014, 28 (10), 6228-6241.
- 15 35. Hendraningrat, L. and Torsaeter, O. (2015) Metal oxide-based nanoparticles: revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems. *Appl Nanosci*, 5, 181- 199.
36. Hosseinpour, N., Khodadadi, A. A., Bahramian, A. and Mortazavi, Y. (2013) Asphaltene Adsorption onto Acidic/Basic Metal Oxide Nanoparticles toward in Situ Upgrading of Reservoir Oils by Nanotechnology. *Langmuir*, 29 (46), 14135-14146.
- 20 37. Iler, R.K. (1978) *The Chemistry of Silica—Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1978.
38. Ju, B., Dai, S., Luan, Z., Zhu, T., Su, X. and Qiu, X. (2002) A Study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media. *SPE* 2002.
- 25 39. Ju, B., Fan, T. (2009) Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media. *Powder Tech*, 192 (2), 195-202.
40. Karimi A, Fakhroueian Z, Bahramian A, Pour Khiabani N, Darabad JB, Azin R, Arya Sh (2012) Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications. *Energy & Fuels*, 26, 1028-1036.
- 30 41. Kazemzadeh, Y., Eshraghi, S. E., Kazemi, K., Sourani, S., Mehrabi, M. and Ahmadi, Y. (2015) Behavior of Asphaltene Adsorption onto the Metal Oxide Nanoparticle Surface and Its Effect on Heavy Oil Recovery. *Ind. Eng. Chem. Res*, 54 (1), 233-239.
- 35 42. Kazemzadeh, Y., Malayeri, M. R., Riazi, M. and Parsaei, R. (2015) Impact of Fe₃O₄ nanoparticles on asphaltene precipitation during CO₂ injection. *J. Nat. Gas Sci. Eng*, 22 (Supplement C), 227-234.
43. Klabunde, K.J. (2001) *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, NY, USA.
- 40 44. Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, O. et al. (1996) Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry,” *The Journal of Physical Chemistry*, 100(30), 12142– 12153.
45. Kraiwattanawong, K., Fogler, H. S., Gharfeh, S. G., Singh, P., Thomason, W. H. and Chavadej, S. (2009) Effect of Asphaltene Dispersants on Aggregate Size Distribution and Growth. *Energy Fuels*, 23 (3), 1575-1582.
- 45 46. Kreuter J. (2007) Nanoparticles – a historical perspective. *Int J Pharm*, 331, 1–10.
47. Laux, H., Rahimian, I. and Butz, T. (2000) Theoretical and practical approach to the selection of asphaltene dispersing agents. *Fuel Process. Technol*, 67 (1), 79-89.
48. Lee, K., Sathyagal, A.N. and McCormick, A.V. (1998) A closer look at an

- 5 aggregation model of the Stober process,” *Colloids and Surfaces A*, 144 (1-3), 115–125.
49. Li, S. and Torseater, O. (2015) Experimental investigation of the influence of nanoparticles adsorption and transport on wettability alteration for oil wet Berea sandstone. In: Paper SPE 172539eMS, Presented at the SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, 8-11 March.
- 10 50. Li, X. and Fan, X. (2015) Effect of CO₂ phase on contact angle in oil-wet and water- wet pores. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 36 (0), 106-113.
51. Li, X., Fan, H. and Fan, X. (2015) Effect of chemical structure of organics on pore wetting. *Chem. Eng. Sci*, 137, 458-465.
52. Li, X., Guo, Y., Boek, E. S. and Guo, X. (2017) Experimental Study on Kinetics of Asphaltene Aggregation in a Microcapillary. *Energy Fuels*, 31 (9), 9006-9015.
- 15 53. Li, X., Guo, Y., Sun, Q., Lan, W, Liu, A. and Guo, X. (2018) Experimental study for the impacts of flow rate and concentration of asphaltene precipitant on dynamic asphaltene deposition in microcapillary medium. *J. Pet. Sci. Eng*, 162, 333-340.
54. Liu, S. and Han, M.-Y. (2010) Silica-coated metal nanoparticles, *Chemistry*, 5(1), 36– 45.
- 20 55. Luo, Z., Xu, Y. and Ye, Q. (2015) Effect of nano-SiO₂-LDPE packaging on biochemical, sensory, and microbiological quality of Pacific white shrimp *Penaeus vannamei* during chilled storage, *Fish. Sci.* 81, 983–993.
56. Mariani, C.S. and Hobbs, L.W. (1990) Network properties of crystalline polymorphs of silica, *J. Non-Cryst. Solids*. 124 (1990) 242-253.
- 25 57. Matsoukas, T. and Gulari, E. (1988) Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethylorthosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(1), 252-261.
58. Matsoukas, T. and Gulari, E. (1989) Monomer-addition growth with a slow initiation step: a growth model for silica particles from alkoxides, *Journal of Colloid And Interface Science*, 132(1), 13-21.
- 30 59. Mizutani, T., Arai, K., Miyamoto, M. and Kimura, Y. (2006) Application of silica- containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance, *Prog. Org. Coat.* 55, 276-283.
- 35 60. Mohammadi, M., Akbari, M., Fakhroueian, Z., Bahramian, A., Azin, R. and Arya, S. (2011) Inhibition of Asphaltene Precipitation by TiO₂, SiO₂, and ZrO₂ Nanofluids. *Energy Fuels*, 25 (7), 3150-3156.
61. Mohammed M, Babadagli T (2015) Wettability alteration: a comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems. *Adv Colloid Interface Sci*, 220: 54-77.
- 40 62. Mullins, O. C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A. E., Barre, L., et al. (2012) Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy Fuels* 2012, 26 (7), 3986- 4003.
63. Mullins, O.C. (2010) The modified yen model. *Energy & Fuels* 24 (4), 2179–2207.
- 45 64. Mullins, O.C. (2011) The asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 4, 393–418.
65. Mullins, O.C. and Sheu, E.Y. (2013) Structures and Dynamics of Asphaltenes. Springer Science & Business Media.
66. Munasir, Sulton, A., Triwikantoro, Zainuri, M. and Darminto (2013) Synthesis of

- 5 silica nanopowder produced from Indonesian natural sand via alkalifussion route, in: AIP Conf. Proc., AIP Publishing, 2013: pp. 28-31.
67. Munasir, Triwikantoro, M. Zainuri, Darminto (2015) Synthesis of SiO₂ nanopowders containing quartz and cristobalite phases from silica sands, Mater. Sci.-Pol. 33 (2015) 47–55.
- 10 68. Nassar, N. N. (2010) Asphaltene Adsorption onto Alumina Nanoparticles: Kinetics and Thermodynamic Studies. Energy Fuels, 24 (8), 4116-4122.
69. Nassar, N. N., Hassan, A. and Pereira-Almao, P. (2011) Application of Nanotechnology for Heavy Oil Upgrading: Catalytic Steam Gasification/Cracking of Asphaltenes. Energy Fuels, 25 (4), 1566-1570.
- 15 70. Natural and Enforced Syneresis of Precipitated Silica. Polymers,, 7, 2504–2521;
71. Nazari Moghaddam, R., Bahramian, A., Fakhroueian, Z., Karimi, A. and Arya, S. (2015) Comparative study of using nanoparticles for enhanced oil recovery: wettability alteration of carbonate rocks. Energy Fuels, 2015: 150323083222004.
72. Nazari Moghaddam, R., Bahramian, A., Fakhroueian, Z., Karimi, A., Arya, S.
- 20 (2015) Comparative Study of Using Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery: Wettability Alteration of Carbonate Rocks. Energy Fuels, 29 (4), 2111-2119.
73. Park, J.T., Lee, K.J., Kang, M.-S., Kang, Y.S. and Kim, J.H. (2007) Nanocomposite polymer electrolytes containing silica nanoparticles: Comparison between poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide) dimethyl ether, J. Appl. Polym. Sci. 106, 4083–4090.
- 25 74. Parvazdavani, M., Masihi, M. and Ghazanfari, M.H. (2014) Monitoring the influence of dispersed nano-particles on oil-water relative permeability hysteresis. J Pet Sci Eng, 124, 222- 231.
75. Qiao, B., Liang, Y., Wang, T.-J. and Jiang, Y. (2016) Surface modification to produce hydrophobic nano-silica particles using sodium dodecyl sulfate as a modifier, Appl. Surf. Sci. 364, 103–109.
- 30 76. Quarch, K. and Kind, M. (2010) Inorganic precipitated silica gel part 1: Gelation kinetics and gel properties. Chem. Eng. Technol, 33, 1034-1039.
77. Rahman, I.A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C.S. et al. (2007) An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles, *Colloids and Surfaces A*, 294(1–3), 102- 110.
- 35 78. Safari, M. and Jamialahmadi, M. (2013) Effect of polysilicon nanoparticles on enhanced oil recovery in Iranian oil reservoir. Int J Nano Dimens, 3, 7.
79. Said, A.M., Zeidan, M.S., Bassuoni, M.T. and Tian, Y. (2012) Properties of concrete incorporating nano-silica, Constr. Build. Mater. 36 (2012) 838–844.
- 40 80. Saidur R, Leong KY, Mohammad HA (2011) A review on applications and challenges of nanofluids. Renew Sustain Energy Rev, 15, 1646–1668.
81. Sdiri, A., Higashi, T., Bouaziz, S. and Benzina, M. (2014) Synthesis and characterization of silica gel from siliceous sands of southern Tunisia, Arab. J. Chem. 7, 486-493.
- 45 82. Seid Mohammadi M, Moghadasi J, Naseri S (2014) An experimental investigation of wettability alteration in carbonate reservoir using γ -Al₂O₃

- 5 nanoparticles. Iran J Oil Gas Sci Technol, 3, 9.
83. Shojaati, F., Riazi, M., Mousavi, S. H. and Derikvand, Z. (2017) Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation. Colloids Surf. A, 531, 99-110.
84. Silva, G.A. (2004) Introduction to nanotechnology and its applications to
10 medicine (2004) Surg. Neurol., 61(3), 216–220.
85. Skauge, T., Spildo, K. and Skauge, A. (2010) Nano-sized particles for EOR. SPE 2010.
86. Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E. (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1),
15 62–69.
87. Suryanarayana, C. (2001) Mechanical Alloying and Milling. Prog. Mat. Sci., Pergamon, 122-124.
88. Tan, T.T.Y., Liu, S., Zhang, Y., Han, M.-Y. and Selvan, S.T. (2011) Microemulsion preparative method (Overview), *Comprehensive Nanoscience Technol.*,
20 5, 399–441.
89. Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I. and Kontopoulos, A. (1997) Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid, *Hydrometallurgy*. 46, 215-227.
90. Teli, M.D. and Annaldewar, B.N. (2017) Superhydrophobic and ultraviolet
25 protective nylon fabrics by modified nano silica coating, *J. Text. Inst.* 108, 460–466.
91. Trabelsi, W., Benzina, M. and Bouaziz, S. (2009) Physico-chemical characterisation of the Douiret sand (Southern Tunisia): Valorisation for the production of Silica Gel, *Phys. Procedia*. 2, 1461–1467.
92. Vansant, E.F., Voort, P.V.D. and Vrancken, K.C. (1995) *Characterization and
30 Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier Science, New York, NY, USA.
93. Wang, S., Hou, W., Wei, L., Jia, H., Liu, X. and Xu, B. (2007) Antibacterial activity of nano-SiO₂ antibacterial agent grafted on wool surface, *Surf. Coat. Technol.* 202, 460–465.
94. Wasan, D.T., Nikolov, A.D. (2003) Spreading of nanofluids on solids. *Nature*, 423,
35 156- 159.
95. Wilhelm, S. and Kind, M. (2015) Influence of pH, Temperature and Sample Size on
96. Xu, K., Zhu, P., Colon, T., Huh, C. and Balhoff, M. (2017) A Microfluidic Investigation of the Synergistic Effect of Nanoparticles and Surfactants in Macro-Emulsion-Based Enhanced Oil Recovery. *SPE Journal*, 22 (02), 459.
97. Yousefvand H, Jafari A (2015) Enhanced oil recovery using polymer/nanosilica. *Proc Mater Sci*, 11, 565-570.
98. Yu W, Xie H. (2012) A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *J Nanomater*, 2012, 1-17.
99. Zerda, T.W., Artaki, I. and Jonas, J. (1986) Study of polymerization processes in
45 acid and base catalyzed silica sol-gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 81, 365-379.
100. Zhang, H., Nikolov, A. and Wasan, D. (2014) Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: underlying mechanism and imbibition experiments. *Energy Fuels*, 28, 3002-3009.

- 5 101. Zhang, T., Roberts, M.R., Bryant, S.L., Huh, C. (2009) Foams and emulsions
stabilized with nanoparticles for potential conformance control applications. In: Paper
SPE 121744, Presented at the 2009 SPE International Symposium on Oilfield
Chemistry, the Woodlands, Texas, USA, 20-22 April.
- 10 102. Zhu, Q., Gao, Q., Guo, Y., Yang, C.Q. and Shen, L. (2011) Modified Silica Sol
Coatings for Highly Hydrophobic Cotton and Polyester Fabrics Using a One-Step
Procedure, Ind. Eng. Chem. Res. 50, 5881–5888.
103. Zulfiqar, U., Subhani, T. and Husain, S.W. (2016) Synthesis and
characterization of silica nanoparticles from clay, J. Asian Ceram. Soc. 4 (2016) 91–96.